



TITLE:

# 多孔性配位高分子の吸着誘起構造転移

AUTHOR(S):

田中, 秀樹

---

CITATION:

田中, 秀樹. 多孔性配位高分子の吸着誘起構造転移. 京都大学化学研究所  
スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2015, 2014: 97-98

ISSUE DATE:

2015-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/197608>

RIGHT:

## 多孔性配位高分子の吸着誘起構造転移

Adsorption-induced structural transition of porous coordination polymer

工学研究科化学工学専攻界面制御工学分野 田中 秀樹

## 【背景と目的】

Elastic Layer-Structured MOF-11 (ELM-11) と呼ばれる  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]$  ( $\text{bpy} = 4,4'$ -bipyridine) は、格子状の 2D レイヤーが積層した構造を有している。この ELM-11 は 273 K において  $\text{CO}_2$  を包摂し (ELM-11 $\rightarrow$ 2 $\text{CO}_2$ )、図 1a に示すような典型的なゲート吸着等温線を示すことから、 $\text{CO}_2$  分離や吸着ヒートポンプなどへの応用が期待されている。しかし、ELM-11 は良質な単結晶を得ることが難しいために、正確な ELM-11 $\rightarrow$ 2 $\text{CO}_2$  構造は明らかとなっていなかった。そこで、既報の粉末 X 線構造解析による ELM-11 の推定構造 **1** ( $\text{CO}_2$  吸着時) [1] をもとに、分子シミュレーションを援用した粉末 X 線回折 (XRPD) パターンの Rietveld 解析によって、精密な ELM-11 $\rightarrow$ 2 $\text{CO}_2$  構造モデルを構築するとともに、 $\text{CO}_2$  吸着に誘起された ELM-11 フレームワーク構造転移についての自由エネルギー変化  $\Delta F^{\text{host}}$  の評価を行った。

## 【理論・自由エネルギー解析】

あるホストが、図 1a のような典型的なゲート吸着等温線を示すケースを考える。このように、バルク気相とゲスト吸着相との間に分子のやりとりがあり、かつ、ホストの体積変動が許される開いた系の自由エネルギーは osmotic 自由エネルギー ( $\Omega^{\text{OS}}$ ) と呼ばれ、以下のように表される [2]。

$$\Omega^{\text{OS}}(N, \mu, P, T) = F^{\text{host}}(N, V, T) + PV + \Omega^{\text{guest}}(\mu, V, T) \quad (1)$$

ここで、 $N$  はホストの構成原子数、 $\mu$  はバルク気相 (吸着相) の化学ポテンシャル、 $P$  は  $\mu$  に対応するバルク気相の圧力 (その他の外力はゼロとする)、 $T$  は温度、 $F^{\text{host}}$  はホストのヘルムホルツ自由エネルギー、 $V$  はホストの体積、 $\Omega^{\text{guest}}$  はゲストのグランドポテンシャルである。この自由エネルギー  $\Omega^{\text{OS}}$  は、ゲート吸着が生じる化学ポテンシャル  $\mu_e$  において、不連続点を有している (図 1b)。ここで、ホストのゲートが閉じた状態を  $i$ 、ゲートが開いた状態を  $k$  とし、それぞれの状態におけるホスト構成原子の位置座標  $\mathbf{q}_i^N$  および  $\mathbf{q}_k^N$  は、化学ポテンシャルに依存をせず、不変であると仮定をする。このように仮想的な各状態についての系の自由エネルギー  $\Omega_i^{\text{OS}}$  および  $\Omega_k^{\text{OS}}$  は、図 1b に示すようになり、両者は  $\mu_e$  において交差している。すなわち、この交点は、二つの異なる相の自由エネルギーが等しい平衡転移点である。この構造転移についての系の自由エネルギー変化は、

$$\begin{aligned} & \Omega_k^{\text{OS}}(N, \mu, P, T) - \Omega_i^{\text{OS}}(N, \mu, P, T) \\ &= F_k^{\text{host}}(N, V_k, T) - F_i^{\text{host}}(N, V_i, T) + P(V_k - V_i) \\ & \quad - \Omega_k^{\text{guest}}(\mu, V_k, T) - \Omega_i^{\text{guest}}(\mu, V_i, T) \end{aligned} \quad (2)$$

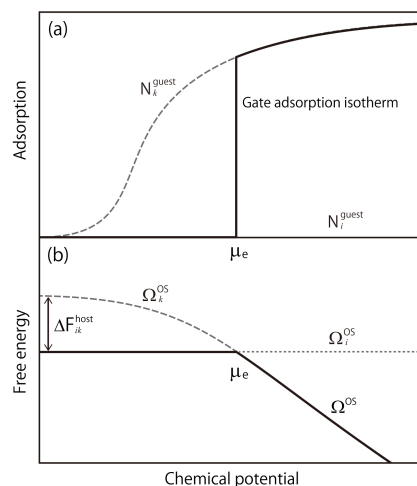


図 1 (a) 典型的なゲート吸着等温線と仮想吸着等温線、(b) 系の自由エネルギー

であり,これを $\mu$ の関数として以下のように表すこととする.

$$\Delta\Omega_{ik}^{\text{OS}}(\mu) = \Delta F_{ik}^{\text{host}} + P(\mu)\Delta V_{ik} - \Delta\Omega_{ik}^{\text{guest}}(\mu) \quad (3)$$

### 【結果・考察】

本研究における自由エネルギー解析のスキームは以下の通りである. (i) 構造 **1** について DFT 計算 (GGA/PBE/DNP, DMol<sup>3</sup>) を行い, ELM-11 の原子部分電荷  $\{q_m\}$  ( $m$ : 原子種) を決定する. (ii) ELM-11 のフレームワークについては,  $\{q_m\}$  を用いたクーロンポテンシャルおよび Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルに基づく UFF 力場 ( $\{\sigma_{\text{UFF}, m}\}, \{\gamma_{\text{UFF}, m}\}$ ) を仮定し, また, CO<sub>2</sub> については Chen らのモデル[2]を用いたグランドカノニカルモンテカルロ (GCMC) 法によって, 温度 273 K における CO<sub>2</sub> 吸着等温線  $N^{\text{guest}}$  を計算する. 但し,  $N^{\text{guest}}$  と実験による CO<sub>2</sub> 吸着等温線が一致するように, エネルギーパラメーター  $\epsilon_{\text{UFF}}$  を係数  $\gamma$  によって補正する. さらに, **1** のフレームワーク中の CO<sub>2</sub> 分子の配置を決定することで, **1**→2CO<sub>2</sub> 構造モデルを得る. (iii)  $\{q_m\}, \{\sigma_{\text{UFF}, m}\}$  および  $\{\gamma_{\text{UFF}, m}\}$  を用いたカノニカル MC 法により **1**→2CO<sub>2</sub> 構造を緩和させ, 安定な **2**→2CO<sub>2</sub> 構造を得る. (iv) **2**→2CO<sub>2</sub> を初期構造モデルとして, XRPD パターンの Rietveld 解析による構造精密化を行い, **3**→2CO<sub>2</sub> 構造を得る. (v) **3** について, 手順 (i) および (ii) を再度実施し,  $\{q_m\}, N^{\text{guest}}$  および  $\gamma$  を更新する. (vi) 式 (3) に基づく自由エネルギー解析によって  $\Delta F^{\text{host}}$  を評価する.

まず, 手順 (iv) での Rietveld 解析における  $R$  因子は,  $R_{\text{wp}} = 2.32\%$  となり, 高精度な ELM-11→2CO<sub>2</sub> 構造を得ることに成功した (図 2). これは, 分子シミュレーションを援用するこ

とで, 適切な初期構造モデル (**2**→2CO<sub>2</sub>) の構築が可能となったことが大きく寄与をしている. また, 手順 (v) によって  $\alpha = 0.74$ , また, 手順 (vi) によって  $\Delta F^{\text{host}} = 12.21 \text{ kJ/mol}$  ( $\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2$  当たり) を得た. ここで, 比較的狭い温度領域において, 得られた  $\Delta F^{\text{host}}$  の温度依存性を無視することができるとするならば, 式 (3) に基づいて他の温度における構造転移点 ( $\mu_e$ ) を予測することが可能となるはずである. つまり, 得られた構造 **3** を用い, 温度 258 K および 283 K における CO<sub>2</sub> 吸着等温線  $N^{\text{guest}}$  を GCMC 法によって計算し, 各温度における  $\mu_e$  を予測したところ, 実験結果と良好に一致することが明らかとなった (図 3).

### 【発表論文】

H. Tanaka et al., *J. Phys. Chem. C*, submitted.

### 【参考論文】

- [1] A. Kondo et al., *Nano Lett.* **6**, 2581 (2006).
- [2] F.-X. Coudert et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14294 (2008).
- [3] Y. F. Chen et al., *J. Phys. Chem. C* **114**, 6602 (2010).

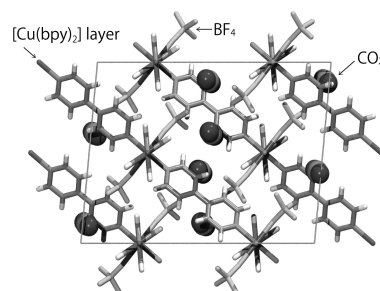


図 2 分子シミュレーションを援用した Rietveld 解析により決定された ELM-11→2CO<sub>2</sub> の構造

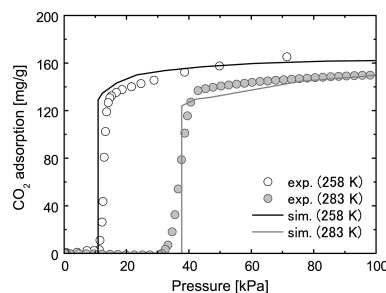


図 3 ELM-11 への CO<sub>2</sub> 吸着等温線 (258 K および 283 K)